

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-254066

(43)公開日 平成 5 年(1993)10月 5 日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| B 3 2 B 27/10 | | 7258-4F | | |
| B 2 9 C 33/68 | | 8927-4F | | |
| 59/00 | Z | 9156-4F | | |
| B 3 2 B 27/08 | | 7258-4F | | |
| 27/32 | C | 8115-4F | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 7 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|----------|---------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-51934 | (71)出願人 | 000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号 |
| (22)出願日 | 平成 4 年(1992) 3 月10日 | (72)発明者 | 原田 純二 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱 製紙株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 加藤 隆久 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱 製紙株式会社内 |

(54)【発明の名称】 型付け用離型材およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 型付け性が良好で、型保存性、接着性の良い離型材を効率よく製造する。

【構成】 エンボス加工されたポリオレフィン樹脂フィルムと、エンボス加工されてない支持体が、紫外線照射あるいは電子線照射により重合した放射線硬化性樹脂により貼り合わされた型付け用離型材。

【効果】 支持体にエンボス加工がほどこされていないため、湿気、加熱による支持体のエンボス戻りがなく、かつエンボス加工の凹凸が裏から放射線硬化性樹脂で支えられるため、高温使用時において型が崩れず型保存性が良好で、多数回の繰り返し使用に耐える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 型付け用離型材において、エンボス加工されたポリオレフィン樹脂フィルムとエンボス加工されていない支持体が、紫外線照射あるいは電子線照射により重合した放射線硬化性樹脂により貼り合わされていることを特徴とする型付け用離型材。

【請求項2】 型付け用離型材において、該エンボス加工されたポリオレフィン樹脂フィルムが、電子線照射によって架橋されていることを特徴とする請求項1記載の型付け用離型材。

【請求項3】 該放射線硬化性樹脂が、アクリロイル基を含有し、且つエポキシ基、イソシアネートあるいはウレタン結合のうち少なくとも1種類の構造を有することを特徴とする請求項1記載の型付け用離型材。

【請求項4】 ポリオレフィン樹脂フィルムをエンボス加工する工程と、支持体あるいはエンボス加工されたポリオレフィン樹脂フィルムの少なくとも一方に放射線硬化性樹脂を塗布する工程と、エンボス加工されたポリオレフィン樹脂フィルムと支持体を放射線硬化性樹脂を介して密着させる工程と、紫外線照射あるいは電子線照射により放射線硬化性樹脂を硬化させる工程からなることを特徴とする型付け用離型材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、キャスト紙、アート紙やコート紙、微塗工紙、上質紙などの紙、あるいはポリエステル樹脂フィルムを支持体とした離型材に関するものであり、その中でも特に型付け製造用の離型材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】型付け用の離型材は、上質紙やコート紙などの支持体上に、ポリプロピレン系樹脂、シリコン系樹脂、アルキド系樹脂からなる離型層が設けられ、合成皮革、カーボンファイバープレブリグ、床材、マーキングフィルムなどの製造工程において、ウレタンペーストや塩化ビニルゴムなどをキャストする離型材として使用されている。

【0003】合成皮革製造用などに用いられる離型材の役割は、ウレタンペーストなどの樹脂溶液が乾燥するまでの保持、および乾燥した樹脂被膜の離型であるが、キャストの場合には離型材の表面形状が転写されるため、型付けの役目も兼ねる。離型材に必要な特性としては、樹脂溶液を支持体に染み込ませないバリヤー性、乾燥後は容易に樹脂被膜を剥せる離型性、乾燥時における耐熱性、離型材は繰り返し使用されることが多いので、適度な引っ張り強度、引き裂き強度、カールバランス、型付け（エンボス）時に支持体表面が割れないための柔軟性、耐スクラッチ性などである。

【0004】平坦な表面性（エナメルやマットなど）を有する合成皮革などの転写物を製造する場合は、コーテ

ッド紙やキャスト紙を支持体に用い、その上を剥離性樹脂により処理すればよいが、型付けのある転写物を製造する場合は、その型の特に微小部分の再現性、あるいは鋭い凹凸による支持体の割れを防御する目的で、主にポリプロピレン樹脂を主成分とするラミネート層が支持体表面に設けられるのが普通である。このようなポリプロピレンによるラミネート層は、それ自体がある程度の剥離性を有するのみならず、その上にシリコン樹脂のような剥離層を設ける場合でも、その均一塗布性、あるいは剥離剤の塗布量低減という意味で有用なものである。例えば、合成皮革を構成する樹脂がウレタンペーストである場合には、その乾燥温度はポリプロピレンの融点よりも低いのが普通なので、ポリプロピレンのラミネートが多用される。この場合、ラミネートするポリプロピレンにシリコン樹脂のような剥離剤を混入して用いる場合もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような型付けの離型材を作成する場合に、ポリプロピレンを用いたラミネート基材は、ウレタンペースト用の耐熱性はあるものの、離型材を繰り返し使用する場合にその型が崩れるという問題や、支持体に紙を用いた場合には紙の湿気による膨潤や型くずれによりラミネート基材そのものの型くずれを引き起こすといった問題、ポリプロピレンの紙などへの接着性の低さからくるポリプロピレン層剥離、あるいはこのポリプロピレンの接着性の低さをカバーするために低密度ポリエチレンなどを混合することによる耐熱性の低下や型保持性の悪化などという問題があった。さらに、紙を支持体としたポリプロピレンラミネート基材にエンボス加工を施した場合においては、基材全体、すなわち紙の裏面にも凹凸がおよぶため、巻き取りにした場合に固く巻き取れず巻き径が大きくなり、型を保持したままのテンションコントロールが困難であるという問題もあった。よって、本発明が解決しようとする問題点は、型付けの再現性が良好で、高温使用が出来、ラミネート層と支持体との接着性が良好で、かつ繰り返し使用しても型崩れがしない型付け用離型材を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような問題点を解決する手段を鋭意研究した結果、以下のような発明を見いだすに至った。即ち、本発明の型付け用離型材は、エンボス加工されたポリオレフィン樹脂フィルムとエンボス加工されていない支持体が、紫外線照射あるいは電子線照射により重合した紫外線硬化性あるいは電子線硬化性樹脂（両者を放射線硬化性樹脂と称す）により貼り合わされていることを特徴とする型付け用離型材の発明である。本発明において、エンボス加工されたポリオレフィン樹脂フィルムは、電子線照射によって架橋されていても良い。またエンボス加工されたポリオ

レフィン樹脂フィルム内にシリコン樹脂を含む剥離剤を混入し、離型性を制御することもできる。ここでいう放射線硬化性樹脂は、樹脂中にアクリロイル基を含有し、且つエポキシ基、イソシアネートあるいはウレタン結合のうち少なくとも1種類の構造を有することが好ましい。

【0007】本発明の型付け用離型材は、ポリオレフィン樹脂フィルムをエンボス加工する工程と、支持体あるいはエンボス加工されたポリオレフィン樹脂フィルムの少なくとも一方に放射線硬化性樹脂を塗布する工程と、エンボス加工されたポリオレフィン樹脂フィルムと支持体を放射線硬化性樹脂を介して密着させる工程と、紫外線照射あるいは電子線照射により放射線硬化性樹脂を硬化させる工程により製造することができる。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるポリオレフィン樹脂フィルムの組成物は、ポリプロピレンとしてはイソタクチック、アタクチック、それらの混合物、エチレンとのランダム共重合体またはブロック共重合体など、ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、その他ポリ-3-メチルペンテン-1、ポリエチレングリコールテレフタレートなど、およびこれらの樹脂の電子線照射による架橋体など特に制限はなく、これらのポリオレフィン樹脂を単独で、あるいは混合して用いることができる。

【0009】本発明に用いられるポリオレフィン樹脂フィルム中には、必要に応じて群青、コバルトバイオレット、酸化チタン等の顔料および染料、酸化防止剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、分散剤、安定剤、離型付与剤などの各種添加剤を適宜組み合わせる加えることができる。

【0010】ポリオレフィン樹脂フィルム、特にポリエチレンフィルムの架橋に電子線を使用する場合、照射する電子線の量は、ポリエチレンフィルムへの吸収線量において0.5~50Mrad程度の範囲で調整するのが望ましい。0.5Mrad未満では十分な照射効果が得られず、50Mradを超えて電子線照射量を多くしてもポリエチレンフィルムの架橋のレベルおよび耐熱性はほとんど変わらない。ポリエチレン樹脂フィルム中に練り込んだり、ラミネート上にコートした電子線硬化性の剥離樹脂などを反応させる場合には、数Mradの照射で充分である。

【0011】本発明において用いられる放射線硬化性樹脂のうち代表的なもの挙げると、

(1) ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、

例えば、アロニックスM-5300、アロニックスM-5400、アロニックスM-5500、アロニックスM-5600、アロニックスM-5700、アロニックスM-6100、アロニックスM-6200、アロニックスM-6300、アロニックスM-6500、アロニックスM-7100、アロニックスM-8030、アロニックスM-8060、アロニックスM-8100（以上、東亜合成化学工業（株）商品名）、ビスコート700、ビスコート3700（以上、大阪有機化学工業（株）商品名）、カヤラッドHX-220、カヤラッドHX-620（以上、日本化薬（株）商品名）などが挙げられる。

【0012】(2) ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、

例えば、アロニックスM-1100、アロニックスM-1200、アロニックスM-1210、アロニックスM-1250、アロニックスM-1260、アロニックスM-1300、アロニックスM-1310（以上、東亜合成化学工業（株）商品名）、ビスコート812、ビスコート823、ビスコート823（以上、大阪有機化学工業（株）商品名）、NKエステル、U-108-A、NKエステル、U-4HA（以上、新中村化学（株）商品名）、ディックビームQA100、ディックビームQA300（以上、大日本インキ化学工業（株）商品名）、イソシアネート化合物を含む）などが挙げられる。

【0013】(3) 単官能アクリレート、単官能メタクリレート、ビニルピロリドン、アクリロイル化合物、アクリルアミド化合物

例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アクリロイルモルフォリン、ベンジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ビニルピロリドン、アクリルアミドエーテル化合物など。エチレンオキシド変性フェノキシ化りん酸アクリレートエチレンオキシド変性ブトキシ化りん酸アクリレート、この他に東亜合成化学工業（株）の商品名でいえばアロニックスM-101、アロニックスM-102、アロニックスM-111、アロニックスM-113、アロニックスM-114、アロニックスM-117、アロニックスM-152、アロニックスM-154などが挙げられる。

【0014】(4) エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート

例えばビスコート540、ビスコート600（以上、大阪有機化学工業（株）商品名）、NKエステルEA800、NKエステルEPA800（以上、新中村化学（株）商品名）、フォトマー3016、フォトマー30

82(以上、サンノプロ(株)商品名)などが挙げられる。

【0015】(5)多官能アクリレート、多官能メタクリレート、

例えば、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、
1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、イソシアヌル酸ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、イソシアヌル酸トリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピレンオキシド変性ジペンタエリスリトールポリアクリレート、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールポリアクリレート、ペンタエリスリトールアクリル酸付加物のアクリレートエステルなどが挙げられる。東亜合成化学工業(株)の商品名でいえばアロニックスM-210、アロニックスM-215、アロニックスM-220、アロニックスM-230、アロニックスM-233、アロニックスM-240、アロニックスM-245、アロニックスM-305、アロニックスM-309、アロニックスM-310、アロニックスM-315、アロニックスM-320、アロニックスM-325、アロニックスM-330、アロニックスM-400、アロニックスM-450、TO-458、TO-747、TO-755、THIC、TA2などが挙げられる。

【0016】これらは、単独もしくは2つ以上混合して、あるいは積層して使うことができる。また、エンボス加工したポリオレフィン樹脂フィルム側と、紙支持体側に異なる樹脂を塗布して貼り合わせても良い。特に、エンボス加工したポリオレフィン樹脂フィルム側に、粘度の低い樹脂を塗布し、紙支持体側に粘度の高い樹脂を塗布して密着させる方法や、片側に水酸基を持つ化合物を、もう片側にイソシアネートを含む化合物を塗布し、密着する方法は接着性、型崩れ防止などの点から有効である。

【0017】本発明の、特に紫外線硬化法を用いる場合に用いられる光開始剤としては、ジおよびトリクロロアセトフェノンのようなアセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、アゾ化合物等があり、放射線硬化性樹脂の重合反応

のタイプ、安定性、および紫外線照射装置との適性などの観点から選ばれる。光開始剤の使用量は放射線硬化性樹脂に対して通常0.1~5%の範囲である。また、光開始剤にハイドロキノンのような貯蔵安定剤が併用される場合もある。

【0018】ポリオレフィン樹脂フィルム内あるいは表面には分子末端、または側鎖にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、ビニルアミド基、ヒドロシリル基、シラノール基、ジアゾ基、アセチレン基、チオール基の中から選択される官能基を有するシリコーン樹脂(主にポリジアルキルシロキサン)、含フッ素樹脂、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、長鎖アルキル基含有樹脂などの離型剤を塗布、定着することができる。このような離型剤の塗布、あるいは定着はエンボス加工の前でも、後でも差し支えない。剥離剤の塗布形態としてはエマルジョン系、溶剤系、無溶剤系、混合溶融押し出し系などによる塗布が可能で、硬化機構として縮合型、付加型、架橋型、開環重合型反応などが可能である。

【0019】放射線硬化性樹脂の塗布量は、限定されるものではないが、好ましくは1~50g/m²の範囲内である。塗布量がこの範囲未満では、ポリオレフィン樹脂と支持体の接着性が低下するし、この範囲を超えると接着性の向上に寄与しないばかりか、電子線照射あるいは紫外線照射の効率が低下し接着性の強度を下げることもある。本発明の放射線硬化性樹脂を塗布する方法としては、グラビアロールおよびトランスファロールコーター、バーコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、Uコンマコーター、AKKUコーター、スメージングコーター、マイクログラビアコーター、エアナイフコーター、リバースロールコーター、4本あるいは5本ロールコーター、ブレードコーター、ディップコーター、バーコーター、ロッドコーター、キスコーター、ゲートロールコーター、スクイズコーター、落下カーテンコーター、スライドコーター、ダイコーターなど如何なるコーターを用いてもよい。

【0020】電子線の照射方式としては、スキャニング方式、ブロードビーム方式、カーテンビーム方式、イオンプラズマ方式等が採用され、電子線を照射する加速電圧は100~300KV程度が適当である。γ線を用いても電子線照射と同様な処理を行うことができるが、一般に線量密度が低く、製造方法としては好ましくない。また、紫外線照射を使用する場合には、光開始剤、必要に応じて増感剤を配合して用いることができるが、透過力の点から限界がある。紫外線を用いる場合の光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ等が好適に使用される。

【0021】なお、電子線照射に際しては、酸素濃度が高いとオゾン発生危険性を伴うことと、ポリオレフィ

ン樹脂フィルム表面に生成したラジカルが酸素と反応して過酸化物となるため、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行い、酸素濃度を600ppm以下、好ましくは400ppm以下に抑制した雰囲気中で照射することが好ましい。

【0022】本発明において、高温繰り返し使用後の型付け性が保持されるのは、型付けを行ったポリオレフィン樹脂フィルムと支持体が、加熱、吸加湿により伸縮することの少ない放射線硬化性樹脂により接着されているためである。すなわち、支持体に紙を用い、ポリオレフィン樹脂を溶融押し出した後、型付けを行った場合には、紙にも型付け加工がなされた状態になるが、支持体が高温と常温の繰り返し、脱水と吸湿の繰り返しにより紙の型付けは段々と緩和してくる。紙の緩和に伴い、溶融押し出したポリオレフィン樹脂層の凹凸も緩和し、型くずれを生じるのが普通である。本発明の方法においては、支持体にはエンボス加工がなされていないので、このような支持体の形状変化に追随する形でのポリオレフィン樹脂層の型くずれが生じない。

【0023】さらに、本発明の方法によって、高温繰り返し使用後の型付け性が保持されるのは、支持体と型付けを行ったポリオレフィン樹脂フィルムとの間に放射線硬化性樹脂が存在し、ポリオレフィン樹脂フィルムの型にそって放射線照射により硬化しているため、ポリオレフィン樹脂層の凹凸が内側から強化されているためである。特に硬化した放射線硬化性樹脂は、熱による可塑化が起らないため、ポリオレフィン樹脂層の熱による型崩れを防止しているものと考えられる。

【0024】本発明の方法によれば、ポリオレフィン樹脂フィルムと支持体とは放射線硬化性樹脂により接着されているため、ポリオレフィン樹脂フィルムそのものの接着性のトラブルが起らない。すなわち、ポリプロピレンやTPXなどは樹脂自体が剥離性を有している反面、溶融押し出し時における支持体との接着性は、支持体が紙であれ、合成樹脂フィルムや金属箔ラミネートであれ良好でない。このため、エチレンを共重合させたり、混合溶融したりして接着性を改良しているが、この方法は耐熱性を犠牲にしているため、繰り返し使用性、型保持性、高温使用性などを悪化させる。本発明の方法では、このような低融点の物質を用いる必要がなく、高温で、型くずれなく繰り返し使用が可能となる。

【0025】本発明において、ポリオレフィン樹脂層と支持体の接着性と濡れ性を良くするために、ポリオレフィン樹脂フィルム表面、あるいは支持体表面にコロナ処理等の表面処理を行なっても、サブコート等の表面処理を行なってもよい。また、本発明の離型材の裏面には、カール防止、帯電防止、あるいは剥離層などのバックコート層を設けることが出来、バックコート層には帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬膜剤、顔料、界面活性剤、粘着剤等を適宜組み合わせる含有すること

ができる。

【0026】ポリオレフィン樹脂フィルムの型付け加工に関しては、一般のマットスチールエンボス、スチール／スチールエンボス、ペーパー／スチールエンボス、ゴム／スチールエンボス、平版スチールエンボス、高圧エンボス、熱エンボスなどいかなる型付け方法を用いても差し支えない。また、ポリオレフィン樹脂フィルムの片面に型付け加工を行った場合、その裏面が平坦であっても型付けされていても差し支えない。

【0027】本発明に用いられる支持体としては、普通紙原紙の他、片艶紙、グラシン紙、上質紙、アート紙、コート紙、キャスト紙等のコーテッド紙や合成樹脂フィルム、合成紙、金属箔と紙との貼り合わせ品などが使用されるが、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプを主成分とする天然パルプ紙が有利に用いられる。原紙の厚みに関しては、特に制限はないが、平滑なものが好ましく、その坪量は30g/m²～300g/m²が好ましい。

【0028】本発明の方法において、有利に用いられる天然パルプを主成分とする原紙には、各種高分子化合物、添加剤を含有せしめることができる。たとえば、デンプン、デンプン誘導体（カチオン化デンプン、リン酸エステル化デンプン、酸化デンプン等）、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体（完全ケン化、部分ケン化、カルボキシ変性、カチオン変性、その他の各種変性ポリビニルアルコール）、ゼラチン（アルカリ処理、酸処理、各種変性ゼラチン）等の乾燥紙力増強剤、スターガムやアルギン酸誘導体などの天然高分子多糖類、高級脂肪酸金属塩、ロジン誘導体、ジアルキルケトン、アルケニルまたはアルキルコハク酸無水物、エポキシ化高級脂肪酸アミド、有機フルオリ化合物、ジアルキルケテンダイマー乳化剤等のサイズ剤、ポリアミドポリアミンエポキシロヒドリン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ化ポリアミド樹脂等の湿潤紙力増強剤、安定剤、顔料、染料、酸化防止剤、蛍光増白剤、各種ラテックス、無機電解質（塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化バリウム等）、pH調整剤、硫酸バンドや塩化アルミ等の定着剤、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー等の填料、有機導電剤等の添加剤を適宜組み合わせる含有せしめることができる。これらの含有物は、抄紙段階においてパルプスラリー中に分散させてもよいし、抄紙御タブサイズにおいて添加させてもよく、また各種コーターで溶液を塗布してもよい。

【0029】

【作用】本発明の型付け用離型材においては、支持体の凹凸の緩和という現象がおこらないため、支持体の形状変化に追随する形でのポリオレフィン樹脂フィルム層の型くずれが生ぜず、高温で繰り返し使用できる。また、

熱により変形しない放射線硬化性樹脂がポリオレフィン樹脂フィルムの凹凸にそった形で放射線照射により硬化しているため、ポリオレフィン樹脂層の凹凸が内側から強化され、熱による型崩れを防止している。本発明の型付け用離型材は、剥離性のポリオレフィン樹脂フィルムの接着性改良のためにエチレンを共重合させたり、混合溶解する必要がないので、高温で、型くずれなく繰り返し使用することができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

【0031】実施例1

離型材用の支持体として、市販の工程紙原紙（三菱製紙製、工程紙原紙125g/m²）を使用した。30μmの厚みのポリプロピレン樹脂フィルムにメタル／ペーパーエンボスロールにより熱エンボス加工を施し、ついでコロナ放電処理を行い、裏面に放射線硬化性樹脂組成物（東亜合成化学工業製、ウレタンアクリレート、アロニックスM1210、単官能アクリレート、アロニックスM113の7：3混合物）を20g/m²で塗布し、工程紙原紙と密着させて、250kVの加速電圧で、吸収線量が3Mradとなるように電子線照射（エレクトロンカーテン、ESI社製）を行い、型付け用離型材を得た。

【0032】実施例2

剥離材用の支持体として、コロナ処理を施したPETフィルム（厚み125μm、ダイアオイル製）を用いた。実施例1と同様なメタル／ペーパーエンボスロールにより熱エンボス加工を施した後で、20Mradの電子線照射により架橋を行った高密度ポリエチレン樹脂フィルムをポリオレフィン樹脂フィルムとして用いた。両者を放射線硬化性樹脂としてイソシアネートを含む樹脂（大日本インキ化学工業製、ディックビームQA300）10g/m²を用いて密着させ、250kVの加速電圧で、吸収線量が3Mradとなるように電子線照射を行い、型付け用離型材を得た。

【0033】実施例3

離型材用の支持体として、実施例1と同様な工程紙原紙を使用した。30μmの厚みの2軸延伸ポリプロピレン樹脂フィルムに、実施例1と同様なメタル／ペーパーエンボスロールにより熱エンボス加工を施し、ついでコロナ放電処理を行い、裏面に放射線硬化性樹脂組成物（東亜合成化学工業製、ウレタンアクリレートUV3400と新中村化学製、エポキシアクリレートNKエステルEAS00の50：50混合物、光開始剤として2重量%のチバガイギー社製イルガキュア651を含む）を20g/m²で塗布し、工程紙原紙と密着させて、120w

／cmの高圧水銀ランプ2灯を用いて硬化して離型材を得た。

【0034】比較例1

離型材用の原紙として、実施例1と同様な市販の工程紙原紙を使用した。表面にコロナ処理を行った後、ポリプロピレン樹脂を30μmの厚みで溶解押し出してラミネートを行った。実施例1と同様なメタル／ペーパーエンボスロールにより熱エンボス加工を施し型付け用離型材を得た。

【0035】比較例2

離型材用の原紙として、実施例2と同様なPET樹脂フィルムを用い、表面にコロナ処理を施し、10重量%のエチレン分を含むポリプロピレン樹脂を30μmの厚みで溶解押し出してラミネートを行った。実施例1と同様なメタル／ペーパーエンボスロールにより熱エンボス加工を施し型付け用離型材を得た。

【0036】以上実施例1～3、および比較例1～2で得られた離型材について以下に示す試験を行った。その結果を表1に示す。

【0037】〔型保存性〕各サンプルにおいて、同じ柄部分の2cm四方をX方向500点サンプリング、Y方向500線サンプリングの条件で3次元粗さ測定器により解析し、十点平均粗さSR_z、最大高さSR_{ma}、最大山高さSR_pを求めた。次に、各サンプルに、合成皮革用ウレタンペースト（商品名クリスポン6116SL、大日本インキ化学工業製、30%のメチルエチルケトンを溶媒として含む）を塗布、135℃で乾燥後、再度ペースト塗布を行い、ウレタン樹脂含浸基布と重ね合わせて135℃で熱乾燥し、離型材と分離して合成皮革を得た。使用した離型材を用いて、同様な合成皮革の作成を10回行い、使用後の離型材とした。各使用後の離型材において、使用前に測定したのと同じ柄部分を3次元粗さ測定器により同様に解析し、十点平均粗さSR_z、最大高さSR_{ma}、最大山高さSR_pを求め、対応する使用前の離型材の3次元表面粗さのパラメータに対する比率（%）で表わした。型保存性としてはこの3つのパラメーターの比率の平均値をもって表わした。この数値が高いほど型保存性が良好である。

【0038】〔接着性〕各サンプルで3回合成皮革を繰り返し作成した後、型付け部分（ポリオレフィン樹脂層）と基材とを剥離し、接着性を確かめた。ポリオレフィン樹脂フィルム層あるいは基材が破壊するほど接着性が良好なものを優とし、ポリオレフィン樹脂フィルム層と基材が分離してしまうものを劣とした。

【0039】

【表1】

| | 型保存性 (%) | 接着性 |
|-------|-------------|-----|
| 実施例 1 | 93 | 優 |
| 実施例 2 | 93 | 優 |
| 実施例 3 | 94 | 優 |
| 比較例 1 | 72 | 劣 |
| 比較例 2 | 68 | 劣 |

【0040】評価・・・実施例において作成した離型材は、あらかじめエンボス加工したポリオレフィン樹脂フィルムを支持体に放射線硬化性樹脂を用いて接着しているため、支持体の形状変化に追従する形でのポリオレフィン樹脂フィルム層の型くずれが生ぜず、エンボス加工の凹凸が内側から強化され、高温で多数回、繰り返し使用できる。また、支持体とポリオレフィン樹脂フィルム*

10*との接着強度も高く、繰り返し使用性が良い。

【0041】

【発明の効果】上記評価からも明かなように、本発明の型付け用離型材は、型付け性、高温使用における型保存性、繰り返し性に優れており、その実用的価値が大きいものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B 2 9 K 23:00

105:24